

☐ JP08311196

WPIDS
1997-012045-Full Text

Production of acid-modified polyphenylene ether material for automobile, electrical components, domestic appliance components etc. - comprises a modification reaction of polyphenylene ether, fumaric acid, polystyrene resin compsn.

Patent Number WO 9636658 A1 21 November, 1996

Abstract

WO 9636658 A UPAB: 2 January, 1997

A process of producing an acid-modified polyphenylene ether comprises a modification reaction of (a) polyphenylene ether (100 pts wt) and (b) a fumaric acid or its deriv (0.1 5.0 pts wt) at 300 350deg.C without any solvent. A polystyrene resin compsn contains (d) styrene polymer (10 pts wt) having a syndiotactic structure, (e) the above mentioned acid-modified polyphenylene ether (0.5 5.0 pts wt) and (f) inorganic filler (0.5 350 pts wt).

USE - The resin compsn is used as a material for electric and electronic parts such as connectors, printed circuit boards, as a material for automobile parts, domestic appliance parts, machine parts, pipes, sheets, trays, films etc.

ADVANTAGE - The resin compsn obtained by the process has improved colour tone and excellent toughness. Dwg.0/0

Inventor(s)

ODAKA, A; OKADA, A

Assignee(s)

(IDEM) IDEMITSU PETROCHEM CO; (IDEM) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

Application Information

WO 1996-JP1277 15 May, 1996

Priority Information

JP 1995-116733 16 May, 1995

Patent Information

Number	Kind	Date	Application	Date
(1) WO 9636658	A1	21 November, 1996	WO 1996-JP1277	15 May, 1996
JP 08311196	A	26 November, 1996	JP 1995-116733	16 May, 1995
(2) EP 771833	A1	7 May, 1997	EP 1996-915153	15 May, 1996
US 5952431	A	14 September, 1999	WO 1996-JP1277	15 May, 1996
(3) EP 771833	B1	6 November, 2002	EP 1996-915153	15 May, 1996
DE 69624655	E	12 December, 2002	DE 1996-624655	15 May, 1996

(1) - **RW:** AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE; **W:** US

(2) - **R:** DE FR GB IT NL

(3) - **R:** DE FR GB IT NL



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08G 65/48, C08L 25/06, 71/12, 77/00, C08K 3/40	A1	(11) 国際公開番号 WO96/36658 (43) 国際公開日 1996年11月21日(21.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01277 (22) 国際出願日 1996年5月15日(15.05.96) (30) 優先権データ 特願平7/116733 1995年5月16日(16.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 岡田明彦(OKADA, Akihiko)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PROCESS OF PRODUCING ACID-MODIFIED POLYPHENYLENE ETHER AND POLYSTYRENIC RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法及びポリスチレン系樹脂組成物 (57) Abstract A process of producing an acid-modified polyphenylene ether by reacting 100 pts. by wt. of polyphenylene ether (a) with 0.1 to 5.0 pts. by wt. of fumaric acid or its derivative (b) at 300 to 350 °C, substantially without any solvent, optionally by the use of 0.1 to 5.0 pts. by wt. of a free-radical generator (c) having a one-minute half-life temperature of 300 °C or above; and a polystyrenic resin composition comprising 100 pts. by wt. of a syndiotactic styrenic polymer or a mixture thereof with a rubbery elastomer and/or a polyamide (d), 0.5 to 5.0 pts. by wt. of an acid-modified polyphenylene ether (e) produced by the above process and, if necessary, 0.5 to 350 pts. by wt. of an inorganic filler (f). The above process permits stable and simple production of an acid-modified polyphenylene ether being inhibited from decrease in molecular weight without worsening the working atmosphere, and the use of the acid-modified polyphenylene ether makes it possible to provide a polystyrenic resin composition having high toughness.		

(57) 要約

本発明は、(a) ポリフェニレンエーテル100重量部に対し、
(b) フマル酸又はフマル酸誘導体0.1~5.0重量部及び、必要に応じて(c) 半減期1分間を示す温度が300℃以上であるラジカル発生剤0.1~5.0重量部を用い、実質的に無溶媒下に300~350℃で変性反応を行うことを特徴とする酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法、さらに、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部または、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体及びゴム状弾性体及び／又はポリアミドの合計量100重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル0.5~5.0重量部及び、必要に応じて(f) 無機充填材0.5~350重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物である。

本発明によれば、作業環境を悪化せずに安定生産が可能であり、分子量低下が抑制された酸変性ポリフェニレンエーテルの簡便な製造方法を開発し、得られた酸変性ポリフェニレンエーテルを用いて高い靱性を発現しうるポリスチレン系樹脂組成物を提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	ガボン	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GE	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GN	ギニア	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MC	モナコ	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MD	モルドヴァ共和国	SR	セルビア
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
CA	カナダ	IL	イスラエル	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
CC	中央アフリカ共和国	IN	インド	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CZ	チェッコ共和国			NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
				NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法
及びポリスチレン系樹脂組成物技術分野

本発明は、酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法及び該製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテルを用いたポリスチレン系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、作業環境を悪化せず、安定生産が可能であり、分子量低下が抑制された酸変性ポリフェニレンエーテルの簡便な製造法及び該製造法によって製造された酸変性ポリフェニレンエーテルを用い、電気・電子材料（コネクタ、プリント基板等）、産業構造物、自動車部品（車両搭載用コネクタ、ホイールキャップ、シリンダーヘッドカバー等）、家電品、各種機械部品、パイプ、シート、トレイ、フィルム等の産業用資材の成形に好適なシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物に関する。

技術背景

従来より、ポリフェニレンエーテル（以下、PPOを略記することがある。）の無水マレイン酸による変性が無機充填材との接着性やポリアミド等の極性樹脂との相溶性の改良を目的として行われており、その変性方法としては溶液変性又は熔融変性が知られている。

そのうち溶液変性については、ラジカル発生剤の存在下、スチレン、スチレン／無水マレイン酸、重合可能な極性モノマーをPPOにグラフトする技術が知られている。しかしながら、この方法では、グラフトさせようとする成分のみの単独重合体又は共重合体の生成及びPP

Ｏ自体のゲル化が避けられず、そのため、得られる変性ＰＰＯをコンポジットあるいはアロイに使用した場合に力学物性、耐熱性及び安定性の点で充分ではなかった。特に、この変性ＰＰＯをシンジオタクチックポリスチレン（以下、ＳＰＳと略記することがある。）系コンポジット又はアロイに使用した場合、他樹脂との相溶性や無機充填材との接着性について、少量の添加で十分な効果を発揮させるには、これらの不純物の存在が問題となっていた。また、溶剤を用いるため、工程が複雑になり、コストアップが避けられなかった。

また、溶融変性については、従来より、ラジカル発生剤の存在下でＰＰＯと無水マレイン酸又はその誘導体とを溶融混練する方法が知られている。しかしながら、ＰＰＯの溶融粘度が高く、実質的に溶融混練可能な温度は３００℃以上であり、刺激性が強く、かつ沸点の低い無水マレイン酸で変性を行う場合、無水マレイン酸の気化による作業環境の悪化が大きな問題となっていた。また、無水マレイン酸を用いて変性を行う場合、ＰＰＯの分子量低下が大きく、結果として生じる変性ＰＰＯのストランドの溶融粘度不足による生産安定性に問題があり、さらに、得られた変性ＰＰＯの分子量が低いため、特にＳＰＳ系コンポジットあるいはアロイに使用した場合、樹脂組成物の靱性向上レベルが不十分であった。

以上の事情から、本発明は、作業環境を悪化せずに安定生産が可能であり、分子量低下が抑制された酸変性ＰＰＯの簡便な製造方法を開発することを目的としてなされたものである。

また、本発明は、高い靱性を発現しうるＳＰＳ樹脂組成物を提供するを目的としてなされたものであたる。

発明の開示

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、人体に無害であって食品添加物としても認められているフマル酸又はその誘導体を変性剤として用いることによって上記目的を達成しうることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、(a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部に対し、(b) フマル酸又はフマル酸誘導体 0.1 ～ 5.0 重量部、さらには必要に応じて (c) 半減期 1 分間を示す温度が 300℃ 以上であるラジカル発生剤 0.1 ～ 5.0 重量部を用い、実質的に無溶媒下に 300 ～ 350℃ で変性反応を行うことを特徴とする酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法を提供するものである。

また、本発明は、ポリスチレン系樹脂組成物を提供するものであり、その第 1 には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 100 重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ～ 5.0 重量部及び (f) 無機充填材 0.5 ～ 350 重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物、

第 2 には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 50.0 ～ 97.0 重量% 及び (d') ゴム状弾性体 3.0 ～ 50.0 重量% の合計 100 重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ～ 5.0 重量部及び (f) 無機充填材 0.5 ～ 350 重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物、

第 3 には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 10.0 ～ 90.0 重量% 及び (d'') ポリアミド 10.0 ～ 90.0 重量% の合計 100 重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ～ 10.0 重量部を含有することを特

徴とするポリスチレン系樹脂組成物、

第4には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体9.0～90.0重量%、(d') ゴム状弾性体1.0～50.0重量%及び(d'') ポリアミド9.0～90.0重量%の合計100重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル0.5～10.0重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物、

第5には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体10.0～90.0重量%及び(d'') ポリアミド10.0～90.0重量%の合計100重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル0.5～10.0重量部及び(f) 無機充填材0.5～350重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物、

第6には、(d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体9.0～90.0重量%、(d') ゴム状弾性体1.0～50.0重量%及び(d'') ポリアミド9.0～90.0重量%の合計100重量部に対し、(e) 上記製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル0.5～10.0重量部及び(f) 無機充填材0.5～350重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明による酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法について詳細に説明する。変性に用いるポリフェニレンエーテルは、公知の化合物であり、この目的のため、米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号及び同3,257,358号の各明細書を参照することができる。ポリフェニレンエーテルは、通常、銅

アミン錯体、一種又はそれ以上の二箇所もしくは三箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。ここで、銅アミン錯体としては、第一、第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2, 3-ジメチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ[2-(4'-メチルフェニル)-1, 4-フェニレンエーテル], ポリ(2-ブロモ-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-ブロモ-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-クロロ-6-メチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジブロモ-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレンエーテル) 及

びポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）などが挙げられる。

また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。さらに例えばポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。これらのうち特に好ましくはポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）が用いられる。

（ａ）成分の分子量に特に制限はないが、好ましくはクロロホルム中 25℃で測定した固有粘度が 0.35 dl/g 以上、さらに好ましくは 0.4 dl/g 以上のものが用いられる。0.35 dl/g 未満では熔融粘度が低く、ストランドの安定性、シンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物に用いた場合の靱性改良の効果が小さく好ましくない。

これらのポリフェニレンエーテルの変性に用いられる変性剤としては、本発明においてはフマル酸又はフマル酸ジエステル、フマル酸金属塩、フマル酸アンモニウム塩、フマル酸ハロゲン化物等のフマル酸誘導体が用いられる。

（ｂ）成分の添加量は、（ａ）成分 100 重量部に対し 0.1～5.0 重量部、さらに好ましくは 0.5～4.0 重量部の範囲で選択される。この添加量が 0.1 重量部未満では変性率が低く、得られた変性 PPO は未変性 PPO と実質的に変わらない場合があり、また、5.0 重量部を超えて添加しても変性率の向上効果が小さい。この添加量を（ａ）成分 100 重量部に対し 0.5～4.0 重量部の範囲内で選択したとき変性率が著しく向上する。

本発明の製造法においては、変性率を向上させるため、半減期 1 分間を示す温度が 300℃以上であるラジカル発生剤を添加することも

できる。半減期 1 分間を示す温度が 300℃未満のもの、例えば過酸化合物やアゾ化合物では PPO の変性率向上が十分でない場合もある。

このようなラジカル発生剤としては、各種のものがあるが、具体的には 2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン; 2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン; 2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルヘキサン; 2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-メチルフェニル)ブタンなどが挙げられる。これらのうち特に、半減期 1 分間を示す温度が 330℃である 2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンが好適に用いられる。

これらラジカル発生剤の使用量は、PPO 100 重量部に対して 0.1~5.0 重量部の範囲で、好ましくは 0.3~3.0 重量部の範囲で、更に好ましくは 0.5~2.0 重量部の範囲で選定される。0.1 重量部未満では変性率向上に対するラジカル発生剤の効果が小さく、3.0 重量部を超えると変性率向上に対するラジカル発生剤の効果が低下するため好ましくない。この使用量が 0.5~2.0 重量部の範囲であるとき、変性率向上に対するラジカル発生剤の効果が顕著に発現する。

酸変性 PPO は、(a) 成分の PPO と (b) 成分の変性剤、及び必要に応じて (c) 成分のラジカル発生剤を反応させることにより得ることができる。

具体的な手順としては、上記成分を均一にドライブレンドし、樹脂温度 300~350℃の範囲で溶融混練し、反応させる方法が挙げられる。樹脂温度が 300℃未満では溶融粘度が高く、さらに変性率の向上効果も低く好ましくない。また、樹脂温度が 350℃を超えると PPO の分解反応が起こるため好ましくない。

反応は、ロールミル、パンバリーミキサー、押出機など中で所定の温度で反応を実施することが可能であれば公知の方法を用いて行うこ

とができるが、これらのうち特に工程の簡便さから押出機を用いた反応が好ましい。また、押出機を用いる場合、真空ベントを用いることが、残留変性剤の除去とストランドの安定性の面から好ましい。

また、本発明の目的を阻害しない限り、変性の際に（a）成分以外の熱可塑性樹脂、各種添加剤等を添加することも可能である。他の熱可塑性樹脂の配合割合に特に制限はないが、（a）成分PPO100重量部に対し、100重量部以下が好ましい。他の熱可塑性樹脂の具体例としては、スチレン系樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン、ポリアミド等が挙げられる。

上記のようにして得られるフマル酸変性PPOをシンジオタクチックポリスチレン（SPS）系コンポジット、アロイに使用した場合、同一レベルの変性率を有する無水マレイン酸変性PPOを使用した場合に比較して、より靱性及び色調に優れた樹脂組成物が得られる。

本発明の樹脂組成物は、（d）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、（e）前記の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル及び必要に応じて（f）無機充填材を含有するものである。

ここで（d）成分のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造、すなわち炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR法）により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に

言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量

平均分子量が好ましくは10000以上、より好ましくは50000以上である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。ここで、重量平均分子量が10000未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、力学的物性が低下する場合があります好ましくない。

このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については特開平1-46912号公報、上記水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

また、本発明の樹脂組成物においては、SPSの一部の代わりに（d'）ゴム状弾性体及び／又は（d''）ポリアミドを用いることができる。

（d'）成分のゴム状弾性体の具体例としては、例えば天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーイソpreneブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーイソpreneブロック共重合体（SEP）、スチレンーイソpreneスチレンブロック共重合体（SIS）、水素

添加スチレンーイソプレネースチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレンーブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーエチレンープロピレンランダム共重合体、スチレンーエチレンーブチレンランダム共重合体、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、あるいはブタジエンーアクリロニトリルースチレンーコアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレートーブタジエンスチレンーコアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートースチレンーコアシェルゴム（MAS）、オクチルアクリレートーブタジエンスチレンーコアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレートーブタジエンーアクリロニトリルースチレンーコアシェルゴム（AABS）、ブタジエンスチレンーコアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートーシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、又はこれらを変性したゴムなどが挙げられる。これらの中で、特にSBR、SER、SBS、SEBS、SIR、SEP、SIS、SEPS、スチレン単位を含有するコアシェルゴム又はこれらを変性したゴムなどが好ましく用いられる。

なお、これらのゴム状弾性体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

これらのゴム状弾性体を併用する場合、その配合割合については、弾性率や耐熱性の観点から、全樹脂量の3～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%の範囲で用いられる。3重量%未満では耐衝撃性改良の改善効果が少なく、50重量%を超えると組成物の弾性率や耐熱性が低下することがあり、5～40重量%の範囲で耐衝撃性、弾性率及び耐熱性の改善がより一層顕著に認められる。

また、(d") 成分のポリアミドとしては、公知の任意のポリアミドが使用可能である。適切なポリアミドとしては、例えばポリアミド-4、ポリアミド-6、ポリアミド-6, 6；ポリアミド-3, 4；ポリアミド-12；ポリアミド-11；ポリアミド-6, 10；テレフタル酸及び4, 4'-ジアミノヘキシルメタンから得られるポリアミド、アゼライン酸、アジピン酸及び2, 2'-ビス(p-シクロヘキシル)プロパンから得られるポリアミド、アジピン酸及びm-キシリレンジアミンから得られるポリアミドなどが挙げられる。

また、芳香族ポリアミド樹脂は、芳香環を主鎖中にもつアミド結合を繰り返し構造単位として含有するポリアミド重合体であり、芳香族ジアミン成分とジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体、及びジアミン成分と芳香環を有するジカルボン酸成分とを常法によって反応させて得られる重合体の中から適宜選択して用いられる。

ここで、芳香族ジアミン成分としては、例えば1, 4-ジアミノベンゼン；1, 3-ジアミノベンゼン；1, 2-ジアミノベンゼン；2, 4-ジアミノトルエン；2, 3-ジアミノトルエン；2, 5-ジアミノトルエン；2, 6-ジアミノトルエン；オルト, メタ, パラの各キシリレンジアミン；オルト, メタ, パラの各2, 2'-ジアミノジエチルベンゼン；4, 4'-ジアミノビフェニル；4, 4'-ジアミノジフェニルメタン；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル；4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル；4, 4'-ジアミノジフェニルケトン；4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどのベンゼン環を有するジアミン類が用いられ、該芳香族ジアミン成分は、上記ベンゼン環を有するジアミン類単独であってもよいし、それを含有する限りにおいて、他のジアミン類、例えば脂肪族ジアミン類との混合物

であってもよい。もちろん、芳香環を有するジアミン類が２種類以上混合して用いられてもよい。

次に、ジカルボン酸成分としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類、さらにはこれらのジカルボン酸類のエステルや酸塩化物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、芳香環を有する ω -アミノ- ω' -カルボキシル化合物を重合させることによっても芳香族ポリアミド樹脂が得られ、このような芳香環を有する ω -アミノ- ω' -カルボキシル化合物としては、例えば４-アミノフェニルカルボキシルメタン、１-(４-アミノフェニル)-２-カルボキシルエタン、３-(４-アミノフェニル)-１-カルボキシルプロパン、*p*-(３-アミノ-３'-カルボキシ)ジプロピルベンゼンなどを挙げることができる。

好ましい芳香族ポリアミド樹脂は、ベンゼン環を有するジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とから誘導されるポリアミドであり、さらに好ましいものとして、キシリレンジアミンとアジピン酸とから誘導されるポリアミドを挙げることができる。

なお、これらのポリアミドは一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、これらのポリアミドの配合量としては、全樹脂量の１０～９０重量％、好ましくは２０～８０重量％、さらに好ましくは３０～７０重量％である。この配合量が１０重量％未満では(d)成分のSPSの機械的強度の改善効果が小さく、９０重量％を超えると耐水性、酸・アルカリに対する安定性がポリアミド単独の場合と変わらなくな

ることがある。ポリアミドの配合量を20～80重量%の範囲で選択することによってSPSの機械的強度の改善効果が高くなり、さらに30～70重量%の範囲で効果がその顕著になる。

本発明のポリスチレン系樹脂組成物には、(e)成分としてフマル酸変性PPOが配合される。この添加量は、樹脂成分として(d'')成分であるポリアミドを用いない場合には0.5～5.0重量%、好ましくは1.0～5.0重量%とする。この添加量が0.5重量%未満では(f)成分の無機充填材との接着強度が低いため耐衝撃性改良の効果が小さく、5.0重量%を超えると成形性が低下することがあり、1.0～5.0重量%の範囲のとき成形性を損なうことなく耐衝撃性が著しく改良される。

また、組成物の樹脂成分として(d'')成分であるポリアミドを用いる場合には、(e)成分であるフマル酸変性PPOの配合量は0.5～10.0重量%、好ましくは1.0～8.0重量%の範囲で選択される。0.5重量%未満では(d)成分であるSPSと(d'')成分であるポリアミドとの相溶性改良効果及び(f)成分である無機充填材との接着効果が低いため耐衝撃性改良の効果が小さく、10.0重量%を超えると成形性を低下させることがあり、1.0～8.0重量%の範囲でSPSとポリアミドとの相溶性の改良効果及び耐衝撃性の改良効果がより顕著に得られる。

本発明の樹脂組成物には、さらに(f)成分として無機充填材を配合することができる。この無機充填材の形状については特に制限はなく、繊維状、粒状、粉状のいずれであってもよい。繊維状充填材としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、ウイスキーなどが挙げられ、形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状、ウイスキーなどがあるが、集束切断状の場合、長さが0.05～5

0 mm、繊維径が5～20 μ mのものが好ましい。一方、粒状や粉状充填材としては、例えばタルク、カーボンプラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、カルシウムオキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズなどが挙げられる。これらの充填材の中で、特にガラス充填材、例えばガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマットなどが好適である。

また、上記充填材としては、カップリング剤により表面処理したものが好ましい。表面処理に用いられるカップリング剤は、充填剤と樹脂との接着性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤など、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。中でも γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノメチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エポキシシラン、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートが好ましい。

このようなカップリング剤を用いて前記充填材の表面処理を行うには、通常の方法で行うことができ、特に制限はない。例えば、サイジング処理、乾式混合、スプレー法により行うことが望ましい。

また、前記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、中でもウレタン系、

エポキシ系、ポリエーテル系等が好ましく用いられる。

上記無機充填材は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよく、その配合量は、前記樹脂組成物 100 重量部に対して 1 ～ 350 重量部、好ましくは 5 ～ 200 重量部の範囲で選ばれる。この配合量が 1 重量部未満では充填材としての十分な配合効果が発揮されないし、350 重量部を超えると分散性が悪く、成形が困難になるという不都合が生じる。

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加成分、例えば酸化防止剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、顔料、カーボンブラック、帯電防止剤などの添加剤、あるいはその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

核剤としては、アルミニウムジ（p-tert-ブチルベンゾエート）をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体など、公知のものから任意に選択して用いることができる。

また、可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、ミネラルオイル、シリコンオイルなど、公知のものから任意に選択して用いることができる。

また、離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸塩など、公知のものから任意に選択して用いることができる。

酸化防止剤としては、リン系、フェノール系、イオウ系など、公知のものから任意に選択して用いることができる。具体的には、（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジ

ホスファイト（アデカ・アーガス社製，PEP-36）、テトラキス（メチレン-3-（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル））プロピオネート（アデカ・アーガス社製，MARKAO 60）などが挙げられる。なお、これら酸化防止剤は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

また、難燃剤としては、臭素化ポリスチレン，臭素化シンジオタクチックポリスチレン，臭素化ポリフェニレンエーテルをはじめとする臭素化ポリマー、および臭素化ジフェニルアルカン，臭素化ジフェニルエーテルなどの臭素化芳香族化合物など公知のものから、難燃助剤としては、三酸化アンチモンをはじめとするアンチモン化合物、その他のものから、それぞれ任意に選択して用いることができ、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

また、熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン，直鎖状低密度ポリエチレン，高圧法低密度ポリエチレン，アイソタクチックポリプロピレン，シンジオタクチックポリプロピレン，ブロックポリプロピレン，ランダムポリプロピレン，ポリブテン，環状ポリオレフィンをはじめとするポリオレフィン系樹脂，ポリスチレン，HIPS，ABS，ASをはじめとするポリスチレン系樹脂，ポリカーボネート，ポリエチレンテレフタレート，ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂，ポリフェニレンエーテル，ポリフェニレンスルフィドなど、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、熱可塑性樹脂は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記の各必須成分及び所望により用いられる添加成分を所定の割合で配合し、ブレンドすることによって調製する。このブレンド方法としては、従来から知られている溶

融混練法、溶液ブレンド法などを適宜採用することができる。また、無機充填材の配合方法としては、その他に、樹脂成分又はその組成物からなるシートとガラスマットを積層して熔融する方法、樹脂成分又はその組成物、及び無機充填材を液体中でスラリー状に混合させ、沈積後加熱する方法などを採用することができる。一般的にはバンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、混練ロール、単軸押出機、二軸押出機などによる通常の熔融混練によることが好ましい。

次に、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例 1

(a) 成分であるポリフェニレンエーテル（固有粘度0.45 dl/g、クロロホルム中、25℃）1kg、(b) 成分であるフマル酸10gをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリー回転数200rpm、設定温度300℃で、真空ベントにより揮発分を除去しながら熔融混練を行った。このとき樹脂温度は約330℃であった。また、ストランドは十分な粘度を有し、安定生産可能であり、押出機周辺でも刺激臭は殆ど無かった。このストランドを冷却後、ペレット化し、フマル酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル1gをエチルベンゼンに溶解した後、メタノールで再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後、IRスペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。このとき、変性率は0.3重量%であった。

得られた変性PPOの変性状況（ストランド安定性、刺激臭）及び特性（色調、数平均分子量及び変性率）を第1表に示す。なお、ストランド安定性、刺激臭及び色調は、良から悪までを1～10の10段階

階で評価し、数平均分子量は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

実施例 2 及び 3

(b) 成分のフマル酸の添加量を第 1 表に示すように変化させた以外は、実施例 1 と同様に操作した。変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

実施例 4

(a) 成分であるポリフェニレンエーテル（固有粘度 0.45 dl/g, クロロホルム中, 25℃）1 kg, (b) 成分であるフマル酸 10 g, (c) 成分であるラジカル発生剤として 2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン（日本油脂製, 商品名ノフマー BC）10 g をドライブレンドし、30 mm 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数 200 rpm, 設定温度 300℃で、真空ベントにより揮発分を除去しながら熔融混練を行った。このとき樹脂温度は約 330℃であった。また、ストランドは十分な粘度を有し、安定生産可能であり、押出機周辺でも刺激臭は殆ど無かった。このストランドを冷却後、ペレット化し、フマル酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル 1 g をエチルベンゼンに溶解した後、メタノールで再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後、IR スペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。このとき、変性率は 0.9 重量％であった。

得られた変性 PPO の変性状況（ストランド安定性, 刺激臭）及び特性（色調, 数平均分子量及び変性率）を第 1 表に示す。なお、ストランド安定性, 刺激臭及び色調は、良から悪までを 1～10 の 10 段階で評価し、数平均分子量は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーシ

ヨシクロマトグラフィーにより測定した。

実施例 5 及び 6

(b) 成分のフマル酸及び (c) 成分のラジカル発生剤の添加量を第 1 表に示すように変化させた以外は、実施例 4 と同様に操作した。変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 1

(a) 成分のポリフェニレンエーテルのみを用いた以外は、実施例 1 と同様に操作し、特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 2

樹脂温度を 300℃未満にし、ラジカル発生剤を用いない以外は、実施例 1 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 3

樹脂温度を 300℃未満にした以外は、実施例 4 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 4

(c) 成分のラジカル発生剤として半減期 1 分間を示す温度が 255℃であるクメンヒドロパーオキサイドを用いた以外は、実施例 4 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 5

(c) 成分のラジカル発生剤として半減期 1 分間を示す温度が 171℃であるジクミルパーオキサイドを用いた以外は、実施例 4 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 6 ～ 8

(b) 成分のフマル酸の代わりに無水マレイン酸を用い、ラジカル発生剤を用いない以外は、実施例 1 ～ 3 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

比較例 9 ～ 11

(b) 成分のフマル酸の代わりに無水マレイン酸を用いた以外は、実施例 4 ～ 6 と同様に操作し、変性状況及び特性の測定結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例 及び 比較例		配 合					
		PP0	変性剤		ラジカル発生剤		
		使用 量 g	種類	添加 量 g	種 類	半減期 1分 温度℃	添加 量 g
実 施 例	1	1000	* 1	1 0	—	—	—
	2	1000	* 1	2 0	—	—	—
	3	1000	* 1	3 0	—	—	—
	4	1000	* 1	1 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
	5	1000	* 1	2 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
	6	1000	* 1	3 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
比 較 例	1	1000	—	—	—	—	—
	2	1000	* 1	3 0	—	—	—
	3	1000	* 1	3 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
	4	1000	* 1	3 0	クメンヒドロパーオキシド	2 5 5	2 0
	5	1000	* 1	3 0	ジクミルパーオキシド	1 7 1	2 0
	6	1000	* 2	1 0	—	—	—
	7	1000	* 2	2 0	—	—	—
	8	1000	* 2	3 0	—	—	—
	9	1000	* 2	1 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
	10	1000	* 2	2 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0
	11	1000	* 2	3 0	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	3 3 0	2 0

* 1 : フマル酸

* 2 : 無水マレイン酸

第 1 表 (つづき)

実施例 及び 比較例	変 性 条 件	結 果				
		変性状況		色 調	数平均 分子量	変性率
	樹 脂 温 度	ストランド 安定性	刺激臭			
	℃	良～悪 1～10	良～悪 1～10	良～悪 1～10		重量%
実施例 1	3 3 0	1	2	2	20000	0.42
実施例 2	3 2 8	1	3	3	19800	0.61
実施例 3	3 2 5	2	3	3	19500	0.78
実施例 4	3 2 5	2	2	3	18500	0.92
実施例 5	3 2 9	2	3	4	17900	1.43
実施例 6	3 2 3	3	3	4	17100	1.82
比較例 1	3 3 0	1	1	1	20100	0.00
比較例 2	2 8 4	1	3	2	19800	0.38
比較例 3	2 8 5	2	2	2	19400	1.18
比較例 4	3 2 8	2	3	2	19500	0.80
比較例 5	3 2 5	2	3	2	19500	0.76
比較例 6	3 2 6	4	9	7	16800	0.45
比較例 7	3 3 0	5	1 0	8	15900	0.65
比較例 8	3 3 1	6	1 0	9	15100	0.81
比較例 9	3 2 9	8	8	9	12300	0.90
比較例 10	3 3 0	9	9	1 0	10900	1.39
比較例 11	3 2 5	1 0	1 0	1 0	9600	1.80

第1表に示した結果から明らかなとおり、(b)成分として有害性のないフマル酸を用い、(c)成分として半減期1分間を示す温度が300℃以上であるラジカル発生剤を用い、300～350℃の範囲で熔融変性を行うことにより、(b)成分として無水マレイン酸を用いた場合と比較して、押出機周りの作業環境を著しく改善することができ、分子量低下が少なく、色調に優れた酸変性PPOを製造することができる。

実施例7

(1) SPSの製造

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン1.0リットル、トリエチルアルミニウム1ミリモルを加え、80℃に加熱した後、予備混合触媒（ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド90マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート90マイクロモル、トルエン29.1ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.8ミリモル）16.5ミリリットルを添加し、80℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰返し洗浄し、乾燥して重合体380gを得た。

この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、320000であり、また重量平均分子量/数平均分子量は2.60であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレン（SPS）であることを確認した。

(2) 上記(1)で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000、重量平均分子量/数平均分子量2.60）100重量部に対して、(e)成分として実施例3で得たフマル酸変性

PPO 1.5 重量部、酸化防止剤として（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アーガス社製，PEP-36）0.1 重量部、テトラキス（メチレン-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル））プロピオネート（アデカ・アーガス社製，MARKAO60）0.1 重量部、核剤としてメチレンビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム（アデカ・アーガス社製，NA-11）0.5 部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて（f）成分としてガラスファイバー（旭ファイバーグラス社製FT-712、10 μ m / 3 mm）43 重量部をサイドフィードしながら溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第2表に示す。

実施例 8

（e）成分のフマル酸変性PPOとして、実施例6で得たものを用いた以外は実施例7と同様に操作した。結果を第2表に示す。

比較例 1.2 及び 1.3

（e）成分として第2表に示すものを用いた以外は、実施例7または8と同様の操作を行い、結果を第2表に示す。

実施例 9

（d）成分として実施例7（1）で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000，重量平均分子量／数平均分子量2.60）90重量％及び（d'）成分として水素添加スチレン-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体（以下、SEBSと略記す

る。) (クラレ、Septon、KL-8006) 10重量%の合計100重量部に対して、(e)成分として実施例3で得たフマル酸変性PPO 1.5重量部、酸化防止剤として(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製、PEP-36) 0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製、MARKAO60) 0.1重量部、核剤としてメチレンビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム(アデカ・アーガス社製、NA-11) 0.5部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて(f)成分としてガラスファイバー(旭ファイバーグラス社製FT-712、10 μ m/3mm) 43重量部をサイドフィードしながら熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第2表に示す。

実施例 10

(e)成分のフマル酸変性PPOとして、実施例6で得たものを用いた以外は実施例9と同様に操作した。結果を第2表に示す。

比較例 14 及び 15

(e)成分として第2表に示すものを用いた以外は、実施例9または10と同様の操作を行い、結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例 及び 比較例	配 合					
	(d)	(d')	(d'')	(e)		(f)
	S P S	ゴム	ポリアミド	酸変性 P P O		無機 充填材
	分子量	SEBS	PA66	種類	添加 量	ガラス 繊維 旭ファイバ ーグラス FT712
	32 万	クレ KL8006	ウベ PA 2020B			
	g	g	g	—	g	g
実施例 7	1 0 0	0	0	実施例 3	1.5	4 3
実施例 8	1 0 0	0	0	実施例 6	1.5	4 3
実施例 9	9 0	1 0	0	実施例 3	1.5	4 3
実施例 10	9 0	1 0	0	実施例 6	1.5	4 3
比較例 12	1 0 0	0	0	比較例 8	1.5	4 3
比較例 13	1 0 0	0	0	比較例 11	1.5	4 3
比較例 14	9 0	1 0	0	比較例 8	1.5	4 3
比較例 15	9 0	1 0	0	比較例 11	1.5	4 3

第 2 表 (つづき)

実施例 及び 比較例	結 果		
	物 性		色 調
	アイゾット衝撃強度	引張特性	目 視
	ノッチ付き	伸び	良～悪 1～10
	JIS-K-7110に準拠 (KJ/m ²)	JIS-K-7113に準拠 (%)	
実施例 7	9.0	1.7	2
実施例 8	10.0	1.9	4
実施例 9	10.6	2.1	1
実施例 10	11.4	2.3	3
比較例 12	8.5	1.5	6
比較例 13	9.4	1.7	8
比較例 14	10.1	1.9	7
比較例 15	10.8	2.0	9

第2表から明らかなとおり、本発明の製造法で得られたフマル酸変性PPOをSPS系コンポジットに使用した場合、同一レベルの変性率を有する無水マレイン酸変性PPOを使用した場合と比較して、より靱性及び色調に優れた組成物が得られる。

実施例11

(d)成分として実施例7(1)で製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量320000, 重量平均分子量/数平均分子量2.60)45重量%、(d')成分としてポリアミド(宇部興産(株)製2020B)50重量%及び(e)成分として実施例3で得たフマル酸変性PPO5重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製, PEP-36)0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アーガス社製, MARKAO60)0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第3表に示す。

実施例12

(e)成分のフマル酸変性PPOとして、実施例6で得たものを用いた以外は実施例11と同様に操作した。結果を第3表に示す。

比較例16及び17

(e)成分とした第3表に示すものを用いた以外は、実施例11または12と同様の操作を行い、結果を第3表に示す。

実施例 1 3

(d) 成分として実施例 7 (1) で製造したシンジオタクチックポリスチレン (重量平均分子量 320000, 重量平均分子量/数平均分子量 2.60) 40 重量%、(d') 成分のゴム状弾性体として無水マレイン酸変性 SEBS (旭化成社製 MX-072) 5 重量%、(d'') 成分としてポリアミド (宇部興産 (株) 製 2020B) 50 重量% 及び (e) 成分として実施例 3 で得たフマル酸変性 PPO 5 重量% の合計 100 重量部に対して、酸化防止剤として (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (アデカ・アーガス社製, PEP-36) 0.1 重量部、テトラキス (メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)) プロピオネート (アデカ・アーガス社製, MARKAO 60) 0.1 重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第 3 表に示す。

実施例 1 4

(e) 成分のフマル酸変性 PPO として、実施例 6 で得たものを用いた以外は実施例 1 3 と同様に操作した。結果を第 3 表に示す。

比較例 1 8 及び 1 9

(e) 成分とした第 3 表に示すものを用いた以外は、実施例 1 3 または 1 4 と同様の操作を行い、結果を第 3 表に示す。

実施例 1 5

(d) 成分として実施例 7 (1) で製造したシンジオタクチックポ

リスチレン（重量平均分子量 320000，重量平均分子量／数平均分子量 2.60）45重量％、（d''）成分としてポリアミド（宇部興産（株）製 2020B）50重量％及び（e）成分として実施例 3 で得たフマル酸変性 PPO 5重量％の合計 100重量部に対して、酸化防止剤として（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アーガス社製，PEP-36）0.1重量部、テトラキス（メチレン-3-（3'，5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル））プロピオネート（アデカ・アーガス社製，MARKAO60）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて（f）成分としてガラスファイバー（旭ファイバーグラス社製 FT-712、10 μ m／3mm）43重量部をサイドフィードしながら熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第 3 表に示す。

実施例 16

（e）成分のフマル酸変性 PPO として、実施例 6 で得たものを用いた以外は実施例 15 と同様に操作した。結果を第 3 表に示す。

比較例 20 及び 21

（e）成分とした第 3 表に示すものを用いた以外は、実施例 15 または 16 と同様の操作を行い、結果を第 3 表に示す。

実施例 17

（d）成分として実施例 7（1）で製造したシンジオタクチックポリリスチレン（重量平均分子量 320000，重量平均分子量／数平均分子量 2.60）40重量％、（d'）成分のゴム状弾性体として無水

マレイン酸変性SEBS（旭化成社製MX-072）5重量%、（d''）成分としてポリアミド（宇部興産（株）製2020B）50重量%及び（e）成分として実施例3で得たフマル酸変性PPO 5重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アーガス社製，PEP-36）0.1重量部、テトラキス（メチレン-3-（3'，5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル））プロピオネート（アデカ・アーガス社製，MARKAO 60）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機にて（f）成分としてガラスファイバー（旭ファイバーグラス社製FT-712、10 μ m/3mm）43重量部をサイドフィードしながら熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイゾット衝撃試験片及び引張試験片を作製した。得られた試験片を用いてアイゾット衝撃強度及び引張特性を測定した。また、目視にて色調の評価を行った。結果を第3表に示す。

実施例 18

（e）成分のフマル酸変性PPOとして、実施例6で得たものを用いた以外は実施例17と同様に操作した。結果を第3表に示す。

比較例 22 及び 23

（e）成分とした第3表に示すものを用いた以外は、実施例17または18と同様の操作を行い、結果を第3表に示す。

第 3 表

実施例 及び 比較例		配 合					
		(d)	(d')	(d'')	(e)		(f)
		S P S	ゴム	ポリアミド	酸変性 PP0		無機充填材
		分子量 32万	SEBS クラレ KL8006	P A 6 6 ウベ PA2020B	種類	添加 量	ガラス繊維 旭ファイバー・グラス FT712
		g	g	g	—	g	g
実 施 例	11	4 5	0	5 0	実施例 3	5	0
	12	4 5	0	5 0	実施例 6	5	0
	13	4 0	5	5 0	実施例 3	5	0
	14	4 0	5	5 0	実施例 6	5	0
	15	4 5	0	5 0	実施例 3	5	4 3
	16	4 5	0	5 0	実施例 6	5	4 3
	17	4 0	5	5 0	実施例 3	5	4 3
	18	4 0	5	5 0	実施例 6	5	4 3
比 較 例	16	4 5	0	5 0	比較例 8	5	0
	17	4 5	0	5 0	比較例 11	5	0
	18	4 0	5	5 0	比較例 8	5	0
	19	4 0	5	5 0	比較例 11	5	0
	20	4 5	0	5 0	比較例 8	5	4 3
	21	4 5	0	5 0	比較例 11	5	4 3
	22	4 0	5	5 0	比較例 8	5	4 3
	23	4 0	5	5 0	比較例 11	5	4 3

第 3 表 (つづき)

実施例 及び 比較例	結 果		
	物 性		色 調
	アイゾット衝撃強度	引張特性	目 視
	ノッチ付き JIS-K-7110に準拠 (KJ/m ²)	伸び JIS-K-7113に準拠 (%)	
実施例11	2.9	3.1	1
実施例12	3.3	4.0	2
実施例13	8.7	20.1	2
実施例14	9.8	28.3	3
実施例15	8.8	2.2	3
実施例16	9.9	2.8	4
実施例17	10.4	2.9	4
実施例18	11.5	3.5	5
比較例16	2.0	2.0	6
比較例17	2.5	2.9	7
比較例18	7.0	14.8	7
比較例19	8.4	20.0	8
比較例20	7.8	2.0	8
比較例21	8.9	2.5	9
比較例22	9.5	2.5	9
比較例23	10.7	2.9	10

第3表から明らかなとおり、本発明の製造法で得られたフマル酸変性PPOをSPS系アロイ、コンポジットに使用した場合、同一レベルの変性率を有する無水マレイン酸変性PPOを使用した場合と比較して、より靱性及び色調に優れた組成物が得られる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸変性ポリフェニレンエーテルを作業環境を悪化させず、しかもPPOの分子量を大幅に低下することなく製造することができ、従来の無水マレイン酸変性と比較して色調が大幅に改良される。また、本発明の製造法により得られたフマル酸変性PPOを用いた本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、従来の無水マレイン酸変性PPOを用いた場合と比べて、色調が改良され、高靱性を発現する。したがって、本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、電気・電子材料（コネクタ，プリント基板等），産業構造物、自動車部品（車両搭載用コネクタ，ホイールキャップ，シリンダーヘッドカバー等），家電品，各種機械部品，パイプ，シート，トレイ，フィルム等の産業用資材の成形に好適である。

請 求 の 範 囲

1. (a) ポリフェニレンエーテル100重量部に対し、(b) フマル酸又はフマル酸誘導体0.1～5.0重量部を用い、実質的に無溶媒下に300～350℃で変性反応を行うことを特徴とする酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法。

2. (a) ポリフェニレンエーテル100重量部に対し、(b) フマル酸又はフマル酸誘導体0.5～5.0重量部及び(c) 半減期1分間を示す温度が300℃以上であるラジカル発生剤0.1～5.0重量部を用い、実質的に無溶媒下に300～350℃で変性反応を行うことを特徴とする酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法。

3. 前記(c)成分のラジカル発生剤が2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンである請求項2記載の酸変性ポリフェニレンエーテルの製造法。

4. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対し、(e) 請求項1～3のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル0.5～5.0重量部及び(f) 無機充填材0.5～350重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

5. 前記(f)成分の無機充填材が表面処理したガラス繊維である請求項4記載のポリスチレン系樹脂組成物。

6. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 50.0 ~ 97.0 重量% 及び (d') ゴム状弾性体 3.0 ~ 50.0 重量% の合計 100 重量部 に対し、(e) 請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ~ 5.0 重量部 及び (f) 無機充填材 0.5 ~ 350 重量部 を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

7. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 10.0 ~ 90.0 重量% 及び (d'') ポリアミド 10.0 ~ 90.0 重量% の合計 100 重量部 に対し、(e) 請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ~ 10.0 重量部 を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

8. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 9.0 ~ 90.0 重量%、(d') ゴム状弾性体 1.0 ~ 50.0 重量% 及び (d'') ポリアミド 9.0 ~ 90.0 重量% の合計 100 重量部 に対し、(e) 請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ~ 10.0 重量部 を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

9. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 10.0 ~ 90.0 重量% 及び (d'') ポリアミド 10.0 ~ 90.0 重量% の合計 100 重量部 に対し、(e) 請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5 ~ 10.0 重量部 及び (f) 無機充填材 0.5 ~ 350 重量部 を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

10. (d) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 10.0～90.0 重量%、(d') ゴム状弾性体 1.0～50.0 重量%及び (d'') ポリアミド 9.0～90.0 重量%の合計 100 重量部に対し、(e) 請求項 1～3 のいずれか記載の製造法によって得られた酸変性ポリフェニレンエーテル 0.5～10.0 重量部及び (f) 無機充填材 0.5～350 重量部を含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G65/48, C08L25/06, C08L71/12, C08L77/00, C08K3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G65/48, C08L25/06, C08L71/12, C08L77/00, C08K3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1994
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 63-500803, A (General Electric Co.), March 24, 1988 (24. 03. 88), Claim; page 4, lower right column, 2nd line from the bottom to page 5, upper right column, line 15 & WO, 87/00540, A1 & NL, 8502116, A & AU, 6199686, A1 & EP, 232363, A1 & BR, 8606822, A & US, 4888397, A & DE, 3670091, A & KR, 9411161, B1	1 2, 3 4 - 10
Y A	JP, 5-271405, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), October 19, 1993 (19. 10. 93), Claim; page 2, right column, lines 29 to 43; page 3, right column, lines 7 to 27 & EP, 546497, A2 & US, 5326813, A & US, 5444126, A	2, 3 4 - 10
A	JP, 2-92948, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), April 3, 1990 (03. 04. 90), Claim; page 4, lower left column, line 3 to page 5, upper right column, line 4 & EP, 356857, A2 & EP, 611802, A2	4 - 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 26, 1996 (26. 07. 96)

Date of mailing of the international search report

August 6, 1996 (06. 08. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& FI, 894030, A & AU, 4089689, A1 & AT, 114696, E & DE, 68919591, T2 & TW, 269702, A	
A	JP, 6-093153, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), April 5, 1994 (05. 04. 94), Claim; page 4, left column, lines 33 to 42 & EP, 587100, A1 & US, 5418275, A	4 - 6
A	JP, 2-225561, A (BASF AG.), September 7, 1990 (07. 09. 90), Claim & EP, 320725, A1 & DE, 3742444, A1 & US, 4990564, A	4 - 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08G65/48, C08L25/06, C08L/71/12, C08L77/00,
C08K 3/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08G65/48, C08L25/06, C08L/71/12, C08L77/00,
C08K 3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1994年
日本国登録実用新案公報	1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 63-500803, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 24. 3月. 1988 (24. 03. 88) 特許請求の範囲、第4頁右下欄下2行-第5頁右上欄第15行&WO, 87/00540, A1&NL, 8502116, A&AU, 6199686, A1&EP, 232363, A1&BR, 8606822, A&US, 4888397, A&DE, 3670091, A&KR, 9411161, B1	1 2, 3 4-10
Y A	JP, 5-271405, A (出光興産株式会社) 19. 10月. 1993 (19. 10. 93) 特許請求の範囲、第2頁右欄第29-43行、第3頁右欄第7-27行&EP, 546497, A2&US, 5326813, A&US, 5444126, A	2, 3 4-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 07. 96

国際調査報告の発送日

06.08.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

印

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-92948, A (出光興産株式会社) 3. 4月. 1990 (03. 04. 90) 特許請求の範囲、第4頁左下欄第3行-第5頁右上欄第4行&EP, 356857, A2&EP, 611802, A2&FI, 894030, A&AU, 4089689, A1&AT, 114696, E&DE, 68919591, T2&TW, 269702, A	4-6
A	J P, 6-093153, A (出光興産株式会社) 5. 4月. 1994 (05. 04. 94) 特許請求の範囲、第4頁左欄第33-42行&EP, 587100, A1&US, 5418275, A	4-6
A	J P, 2-225561, A (ビーエーエスエフ・アクチェンゲゼルシャフト) 7. 9月. 1990 (07. 09. 90) 特許請求の範囲&EP, 320725, A1&DE, 3742444, A1&US, 4990564, A	4-10